

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

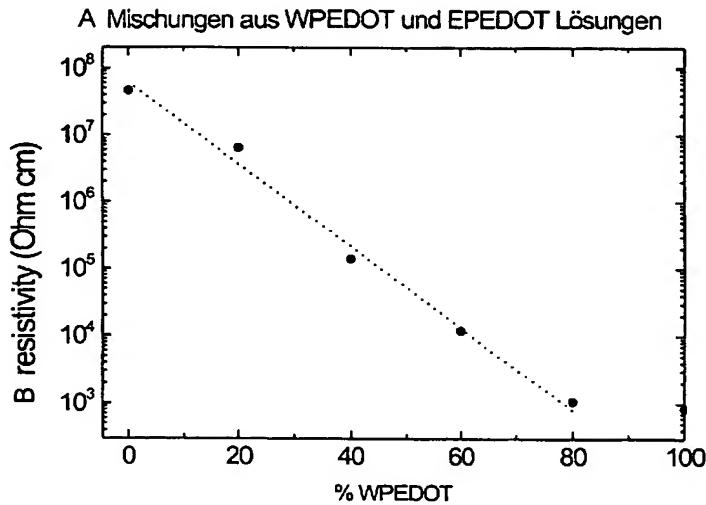
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/107454 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01L 51/30**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01912
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Juni 2003 (10.06.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 26 616.6 14. Juni 2002 (14.06.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **WITTMANN, Georg**
- [DE/DE]; Erlenstrasse 10 A, 91074 Herzogenaurach (DE). **HEUSER, Karsten** [DE/DE]; Georg-Frank-Strasse 17, 91056 Erlangen (DE). **BIRNSTOCK, Jan** [DE/DE]; Johannisplatz 3/440, 04103 Leipzig (DE). **KANITZ, Andreas** [DE/DE]; Nackendorf 27, 91333 Höchstadt (DE). **WÖRLE, Jasmin** [DE/DE]; Pillenreuther Strasse 91, 90459 Nürnberg (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MATERIAL FOR A THIN AND LOW-CONDUCTIVE FUNCTIONAL LAYER FOR AN OLED AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) Bezeichnung: MATERIAL FÜR EINE DÜNNE UND NIEDRIG LEITFÄHIGE FUNKTIONSSCHICHT FÜR EINE OLED UND HERSTELLUNGSVERFAHREN DAZU



A... MIXTURES CONSISTING OF WPEDOT  
AND EPEDOT SOLUTIONS  
B... RESISTIVITY

(57) Abstract: The invention relates to a material for applying thin organic layers having a conductivity that can be set in a defined manner. The material comprises at least one mixture consisting of two different fractions of a functional polymer, preferably in a solvent, and is applied, for example, in the form of a thin and low-conductive functional layer of an organic light-emitting diode (OLED) by means of different application techniques.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/107454 A2

**Veröffentlicht:**

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Material zur Aufbringung dünner organischer Schichten mit definiert einstellbarer Leitfähigkeit. Das Material umfasst zumindest eine Mischung aus zwei verschiedenen Fraktionen eines Funktionspolymers, bevorzugt in einem Lösungsmittel und kommt z.B. als eine dünne und niedrig leitfähige Funktionsschicht einer organischen lichtemittierenden Diode (OLED) mittels verschiedener Aufbringungstechniken zum Einsatz.

## Beschreibung

Material für eine dünne und niedrig leitfähige Funktions-  
schicht für eine OLED und Herstellungsverfahren dazu

5

Die Erfindung betrifft ein Material für eine dünne und nied-  
rig leitfähige Funktionsschicht einer organischen lichtemit-  
tierenden Diode (OLED), insbesondere für einen niedrig leit-  
fähigen Polymerfilm, der für eine Anwendung als Injektions-  
10 und/oder Barrièreschicht einer OLED geeignet ist.

10

Es sind Materialien für Injektionsschichten für OLEDs be-  
kannt, beispielsweise aus PEDOT-PSS [Poly(3,4-ethylene-  
dioxythiophene)-poly(styrene-sulfonate)] oder PANI(Poly-  
15 anilin)-PSS. Diese Materialien ergeben Injektionsschichten  
als dünne Filme des jeweiligen Funktionspolymers. Bei der  
Herstellung der Injektionsschicht ist man jedoch auf sehr  
präzis eingestellte Leitfähigkeiten angewiesen. Beispielswei-  
se hat ein organisches Passiv-Matrix-Display (PMD) auf Basis  
20  $\pi$ -konjugierter Polymere eine Schicht des leitfähigen Polymer-  
gemischs PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylendioxythiophen): Poly(4-  
styrolsulfonsäure)), die eine Dicke von typischerweise ca.  
100nm aufweist und bevorzugt strukturiert ist. Diese Schicht  
darf keine zu hohe Leitfähigkeit aufweisen, da es sonst zu  
25 einem „Übersprechen“ zwischen den einzelnen Bildpunkten des  
Displays kommt. Wenn die Leitfähigkeit jedoch zu niedrig ist,  
wird die Effizienz des Displays kleiner, da die Injektion und  
der Stromtransport stark beeinträchtigt und damit das ganze  
Bauteil unwirtschaftlich wird.

20

25

30

35

Es sind zwar Verfahren bekannt, die Leitfähigkeit des Poly-  
mergemisches in einem bestimmten Maße zu variieren, aller-  
dings werden dabei auch die Eigenschaften, insbesondere die  
rheologischen, der Polymerdispersion oder -lösung, z.B. die  
Oberflächenspannung und/oder die Viskosität verändert.

Dies ist jedoch nachteilig an den bekannten Verfahren, da eines der grundsätzlichen Probleme beim Umgang mit leitenden Polymeren die Frage ist, wie sie auf die zu beschichtenden Substrate aufgebracht werden. Verschiedene Beschichtungsverfahren, mit deren Hilfe das Polymer naßchemisch aus einer Lösung oder Dispersion aufgebracht wird, sind üblich, z.B. Spin-Coating, Druckverfahren wie Siebdruck, Tintenstrahldruck oder Flexodruck sowie Rakeverfahren. Alle Verfahren haben gemeinsam, dass für die Prozessierung einer homogenen Schicht und/oder einer definierten Dicke die Oberflächenspannung, die Viskosität und die Konzentration der Lösung oder Dispersion eine kritische Rolle spielen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Material für einen niedrig leitfähigen Polymerfilm zur Verfügung zu stellen, bei dem die Leitfähigkeit des herzustellenden Polymerfilms, unter Beibehaltung der für das Beschichtungsverfahren optimalen Lösungs- und/oder Dispersionseigenschaften, gezielt eingestellt werden kann.

Es ist die allgemeine Erkenntnis der Erfindung, dass eine Mischung von verschiedenen Fraktionen eines einzigen Funktionspolymers eine durch das Mischungsverhältnis einstellbare Leitfähigkeit hat, wobei die rheologischen Eigenschaften einer derartigen Mischung durch das Mischungsverhältnis der Fraktionen unbeeinträchtigt sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Material zur Bildung eines dünnen Films, der eine einstellbare Leitfähigkeit im Bereich von  $10^{-4}$  S/cm bis  $10^{-6}$  S/cm und eine Dicke zwischen 10 und 300 nm hat, wobei das Material eine Mischung aus zumindest zwei verschiedenen Fraktionen eines Funktionspolymers umfasst, nämlich eine erste Fraktion, die auf einer Dispersion des Funktionspolymers in einem ersten Lösungsmittel basiert, in dem das Funktionspolymer zumindest teilweise dispergiert ist und eine zweite Fraktion an Funktionspolymer, die auf einer echten Lösung des Funktionspolymers in einem zweiten Lö-

sungsmittel basiert, wobei die beiden Fraktionen gemeinsam verarbeitet, dispergiert und/oder aufgelöst sind und durch das Mischungsverhältnis der zumindest zwei Fraktionen die Leitfähigkeit des aus diesem Material gebildeten dünnen Films 5 einstellbar ist. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Materials zur Bildung eines dünnen Films, bei dem eine Mischung aus zwei verschiedenen Fraktionen eines Funktionspolymers, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, kombiniert wird.

10

Nach einer Ausführungsform des Verfahrens wird dazu eine Dispersion des Funktionspolymers und eine Lösung des Funktionspolymers mit hochsiedendem Lösungsmittel versetzt, dann destillativ die niedriger siedenden Lösungsmittel so entfernt, dass letztendlich die verschiedenen Fraktionen an 15 Funktionspolymer im hochsiedenden Lösungsmittel im wesentlichen das Material bilden. Dabei sieht eine Ausführungsform des Verfahrens vor, dass jeweils das hochsiedende Lösungsmittel in gleichen Teilen, wie die Fraktion vorliegt, zugesetzt 20 wird.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform ist das Material im wesentlichen frei von dem Lösungsmittel und/oder Dispersionsmittel der zugrunde liegenden Fraktionen und/oder umfasst ein 25 zusätzliches, drittes Lösungsmittel. Das Material kann beliebige weitere Zusätze und Additive, wie sie für diese Arten der Materialien üblich und/oder sinnvoll sind, wie Entschäumer, oder Netzmittel etc enthalten.

30 Als „Material“ wird vorliegend immer das erfindungsgemäße Material zur Bildung einer Funktionsschicht einer OLED bezeichnet.

Nach einer anderen Ausführungsform liegen die beiden Fraktionen 35 vor der Dispersion/Lösung jeweils in Trockensubstanz vor.

Die beiden Fraktionen bezeichnen zwei Modifikationen, also zwei vermutlich verschiedene Zustände eines Stoffes.

5 Nach einer vorteilhaften Ausführungsform ist das Funktionspolymer PEDOT oder PANI.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform liegt das Funktionspolymer als Copolymer oder Mischung vor, das PSS Polystyrolsulfonat als Anionen umfasst.

10 Nach einer Ausführungsform ist das erste Lösungsmittel Wasser oder eine andere Komponente mit hoher Polarität, in der das Funktionspolymer im wesentlichen unlöslich ist.

15 Nach einer Ausführungsform der Erfindung ist das zweite Lösungsmittel Ethanol oder ein anderes niedrig siedendes, polares Lösungsmittel, bevorzugt ein polar-protisches, das H-Brückenbindungen ausbilden kann.

20 Unter dem Begriff „niedrig siedend“ werden hier Lösungsmittel verstanden, die bis zu 150°C Siedetemperatur haben.

Nach einer Ausführungsform ist das dritte Lösungsmittel verschieden von dem ersten und/oder dem zweiten Lösungsmittel.

25 Nach einer vorteilhaften Ausführungsform wird als drittes Lösungsmittel Ethylenglykol oder ein sonstiger Alkohol eingesetzt, insbesondere auch Mischungen mehrerer Alkohole, und/oder Alkohole mit einem Kohlenstoffgehalt von C4 bis C10, verzweigt und unverzweigt, auch mehrwertige Alkohole, bzw. Gemische daraus, sowie Gemische mit Wasser, besonders bevorzugt Glycol und Glycerol.

35 Als Injektionsschicht wird hier ein dünner Film aus Funktionspolymer, der zwischen der Anode und der Emitterschicht einer OLED und in der Regel strukturiert angeordnet ist, be-

zeichnet. Diese Schicht erhöht Effizienz und Lebensdauer der Elektroden, insbesondere einer ITO-Anode.

Der Begriff „Lösung“ wird verwendet, wenn einzelne Polymer-  
5 teilchen im wesentlichen von Lösungsmittelmolekülen umgeben sind und er steht im Gegensatz zum Begriff „Dispersion“ der den Zustand bezeichnet, in dem einzelne Polymerteilchen konglomerieren und beispielsweise Cluster bilden, sich aber nicht niederschlagen oder absetzen, sondern im wesentlichen  
10 in der dispergiert sind und keinen Niederschlag, also größere Feststoffagglomerationen, bilden. Ob eine Komponente hier als Lösungsmittel oder als Dispersionsmittel bezeichnet wird hängt nur davon ab, wie das jeweils in Rede stehende Funkti-  
15 onspolymer sich in diesem Mittel verhält. Zu betrachten sind jeweils die Bedingungen, die während der Herstellung, Lage-  
rung und/oder Verarbeitung herrschen.

Der Begriff "organisches Material" oder "Funktionsmaterial" oder "Funktionspolymer" umfasst hier alle Arten von organi-  
20 schen, metallorganischen und/oder organisch-anorganischen Kunststoffen (Hybride), insbesondere die, die im Englischen z.B. mit "plastics" bezeichnet werden. Es handelt sich um al-  
le Arten von Stoffen mit Ausnahme der Halbleiter, die die klassischen Dioden bilden (Germanium, Silizium), und der ty-  
25 pischen metallischen Leiter. Eine Beschränkung im dogmati-  
schen Sinn auf organisches Material als Kohlenstoff-enthal-  
tendes Material ist demnach nicht vorgesehen, vielmehr ist auch an den breiten Einsatz von z.B. Siliconen gedacht. Wei-  
terhin soll der Term keiner Beschränkung im Hinblick auf die  
30 Molekülgröße, insbesondere auf polymere und/oder oligomere Materialien unterliegen, sondern es ist durchaus auch der Einsatz von "small molecules" möglich. Der Wortbestandteil "polymer" im Funktionspolymer ist historisch bedingt und ent-  
hält insofern keine Aussage über das Vorliegen einer tatsäch-  
35 lich polymeren Verbindung und keine Aussage darüber, ob es sich um ein Polymergemisch oder ein Copolymer handelt oder nicht.

Als Trockensubstanz wird hier ein Stoff bezeichnet, der im wesentlichen frei von Lösungsmittel ist.

- 5 Im Folgenden wird die Erfindung noch anhand eines Herstellungsbeispiels erläutert:

Hier wird erstmals ohne Änderung der Lösungsmittelumgebung die Leitfähigkeit um viele Größenordnungen modifiziert. Dabei 10 kommt beispielsweise eine Mischung aus zwei unterschiedlichen PEDOT Lösungen (beide mit dem gleichen Lösungsmittel, z.B. Ethylenglykol) zum Einsatz, die Aufgrund ihrer Vorgeschichte (die eine Lösung wird aus wasserbasierter Lösung, die andere aus ethanolbasierter Lösung hergestellt) unterschiedliche 15 Leitfähigkeiten besitzen. Die Lösung, die aus wasserbasiertem PEDOT (WPEDOT) gewonnen wurde hat einen spezifischen Widerstand von  $10^2 \Omega\text{cm}$ , die aus ethanolbasiertem PEDOT (EPEDOT) gewonnene einen von  $10^7 \Omega\text{cm}$ .

- 20 Zur Herstellung der Ausgangsmaterialien WPEDOT und EPEDOT wird den ursprünglichen Lösungen die unter anderem z.B. kommerziell von HC Starck vertrieben werden, das gleiche Volumen Ethylenglykol zugegeben und anschließend das ursprüngliche Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Da 25 Ethylenglykol erst bei  $200^\circ\text{C}$  destillierbar ist, bleibt anschließend eine reine glykolische PEDOT Lösung. Da die Ursprungsmaterialien WPEDOT und EPEDOT anderer Natur sind wird im Falle des WPEDOT die Leitfähigkeit durch das Ersetzen des Wasser durch Ethylenglykol drastisch reduziert, was an dem 30 dispersiven Charakter des WPEDOT liegt. Im Falle des EPEDOT, wobei es sich um eine wirkliche Lösung handelt, wird die Leitfähigkeit durch das Ersetzen des Ethanol durch Ethylen- glykol nicht verändert. Damit entstehen zwei glykolische PEDOT Variationen mit 5 Größenordnungen unterschiedlicher 35 Leitfähigkeit. Durch das Mischen (Blenden) der beiden Lösungen kann nun jede Leitfähigkeit dazwischen eingestellt werden (siehe Figur 1).

Durch die vorliegende Erfindung soll das eingangs beschriebene Problem der gezielten Feineinstellung („Tuning“) der Leitfähigkeit des Polymerfilms über viele Größenordnungen unter

- 5 Beibehaltung der für das Beschichtungsverfahren optimalen Lösungs- bzw. Dispersionseigenschaften, gelöst werden. Durch diese Erfindung wird es möglich, einen Polymerfilm, dessen Leitfähigkeit in einem weiten Bereich beliebig gewählt werden kann, mit einem preiswerten Beschichtungsverfahren, wie z.B.
- 10 Siebdruck, strukturiert oder großflächig mit hoher Auflösung auf ein Substrat aufzubringen. Möglich ist dies, da die Leitfähigkeit des Polymers durch verschiedene Mischungsverhältnisse der ersten und zweiten Fraktion des Funktionspolymers und/oder durch die Wahl des dritten Lösungsmittel variiert
- 15 wird, ohne Additive hinzuzugeben. Damit bleiben Oberflächenspannung und Viskosität unverändert und die Verdruckbarkeit des Polymers erhalten.

Die Erfindung betrifft ein Material für eine Funktionsschicht einer organischen lichtemittierenden Diode (OLED), insbesondere für einen niedrig leitfähigen Polymerfilm, der für eine Anwendung als Injektions- Planarisierungs- und/oder Barriereforschicht einer organischen lichtemittierenden Diode (OLED) geeignet ist. Das Material umfasst zumindest eine Mischung aus 25 zwei verschiedenen Fraktionen eines Funktionspolymers, bevorzugt in einem Lösungsmittel.

## Patentansprüche

1. Material zur Bildung eines dünnen Films, der eine einstellbare Leitfähigkeit im Bereich von  $10^{-4}$  S/cm bis  $10^{-6}$  S/cm und eine Dicke zwischen 10 und 300nm hat wobei das Material eine Mischung aus zumindest zwei verschiedenen Fraktionen eines Funktionspolymers umfasst, nämlich eine erste Fraktion, die auf einer Dispersion des Funktionspolymers in einem ersten Lösungsmittel basiert, in dem das Funktionspolymer zumindest teilweise dispergiert ist und eine zweite Fraktion an Funktionspolymer, die auf einer echten Lösung des Funktionspolymers in einem zweiten Lösungsmittel basiert, wobei die beiden Fraktionen gemeinsam verarbeitet, dispergiert und/oder aufgelöst sind und durch das Mischungsverhältnis der zumindest zwei Fraktionen die Leitfähigkeit des aus diesem Material gebildeten dünnen Films einstellbar ist.
2. Material nach Anspruch 1, das ein zusätzliches, also drittes Lösungsmittel umfasst.
3. Material nach einem der Ansprüche 1 oder 2, das im wesentlichen frei ist von dem ersten und/oder zweiten Lösungsmittel und/oder Dispersionsmittel der zugrunde liegenden Fraktionen.
4. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Funktionspolymer PEDOT oder PANI umfasst.
5. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Funktionspolymer als Copolymer oder Mischung vorliegt, das PSS umfasst.
6. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das erste Lösungsmittel Wasser oder eine andere Komponente mit hoher Polarität umfasst, in der das Funktionspolymer im wesentlichen unlöslich ist.

7. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das zweite Lösungsmittel Ethanol oder ein anderes niedrig siedendes polares Lösungsmittel ist, bevorzugt ein polar protisches, das H-Brückenbindungen ausbilden kann.

5

8. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das dritte Lösungsmittel verschieden von dem ersten und/oder dem zweiten Lösungsmittel ist.

10 9. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem als drittes Lösungsmittel Ethylenglykol oder ein sonstiger Alkohol eingesetzt wird, insbesondere auch Mischungen mehrerer Alkohole, und/oder Alkohole mit einem Kohlenstoffgehalt von C4 bis C10, verzweigt und unverzweigt, auch mehrwertige Alkohole, bzw. Gemische daraus, sowie Gemische mit Wasser, besonders bevorzugt Glycol und Glycerol.

15 10. Verfahren zur Herstellung eines Materials für eine Funktionsschicht mit einer  $10^{-4}$  S/cm bis  $10^{-6}$  S/cm maximalen Dicke von 100nm, bei dem eine Mischung aus zwei verschiedenen Fraktionen eines Funktionspolymers, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, kombiniert wird.

20 11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem als erste Fraktion eine Dispersion des Funktionspolymers und als zweite Fraktion eine Lösung des Funktionspolymers mit einem dritten, hochsiedendem Lösungsmittel versetzt werden, dann destillativ die niedriger siedenden Lösungsmittel so entfernt werden, dass letztendlich die verschiedenen Fraktionen an Funktionspolymer 25 ohne eigenes Lösungsmittel im dritten, hochsiedenden Lösungsmittel im wesentlichen das Material bilden.

30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, bei dem jeweils das hochsiedende Lösungsmittel in gleichen Teilen, 35 wie die Fraktion vorliegt, zugesetzt wird.

10

13. Herstellung eines dünnen Films für eine OLED mit einstellbarer Leitfähigkeit aus einem Material nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei eine der folgenden Techniken eingesetzt wird: spin coating, Siebdruck, Offsetdruck, Flexodruck, 5 Spray coating, Roller coating, Tintenstrahldruck, Schablonendruck, oder Rakeln.

14. Verwendung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in OLEDs.

10

## Mischungen aus WPEDOT und EPEDOT Lösungen

